

Kapitel 4

Schwingungsanregungen

In diesem Kapitel wird auf die Anregung zwei verschiedener Schwingungsmoden des Adsorbatmoleküles eingegangen.

Es handelt sich zunächst um die interne Schwingung der desorbierenden Spezies. Mittels einer einfachen Modellierung können in diesem Fall die experimentellen Daten für die Schwingungsanregung des Desorptionsproduktes im System NO/NiO erklärt werden. Auf dieses Beispiel wird in diesem Kapitel zunächst eingegangen.

Bei der anderen Mode handelt es sich um die Schwingung des adsorbierten Moleküls gegen die Oberfläche. Die Rolle der Anregung dieser Schwingung vor dem Ereignis der laserinduzierten Desorption wird untersucht. Am Beispiel des Systems NO/Cr₂O₃ wird dargestellt, daß sich der Verlauf der experimentellen Observablen als Funktion der Temperatur auf diese Anfangspopulation zurückführen läßt.

4.1 Schwingungsanregung nach laserinduzierter Desorption am Beispiel des Systems NO/NiO

4.1.1 Modellierung

An dieser Stelle werden ab initio und Wellenpaketrechnungen vorgestellt, die die interne Schwingungsanregung von NO-Molekülen modellieren, die nach Laserbeschuss von einer NiO(100) Oberfläche desorbieren. Bezüglich der internen Schwingungskordinate findet die Dynamik des DIET (Desorption Induced by Electronic

Transitions)-Prozesses wie in Abbildung 4.1 gezeigt statt. Es wird ein An- und Abregungszyklus zwischen zwei elektronischen Zuständen simuliert. Der elektronische Grundzustand repräsentiert das ungeladene, auf der NiO(100) Oberfläche adsorbierte NO-Molekül. Der aufgrund von Photonenbeschuss erzeugte elektronisch angeregte Zustand repräsentiert ein durch Ladungstransfer erzeugtes anionisches NO^- -Molekül.

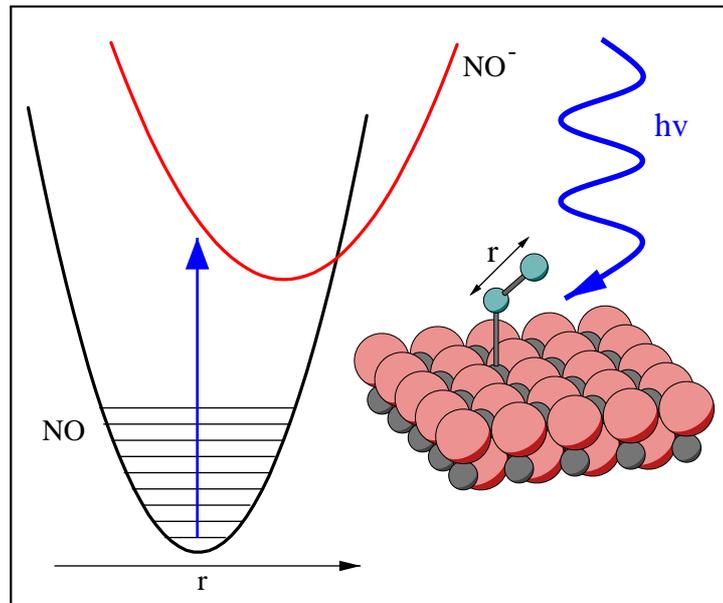


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des DIET Prozesses für die interne NO Schwingungskordinate r

Wie in den beiden folgenden Unterkapiteln gezeigt wird, ist der relative Gleichgewichtsabstand der beiden Potentialkurven zueinander von großer Bedeutung für die resultierende Schwingungsanregung. Der Einfluß des elektrostatischen Feldes über der einfach positiv geladenen Oberfläche auf den N-O-Gleichgewichtsabstand des NO^- artigen Intermediates ist in der Arbeitsgruppe anhand von Hartree-Fock Rechnungen untersucht worden. Die Folgen der auftretenden elektrostatischen Feldeffekte werden anhand von eindimensionalen Wellenpaketrechnungen in Bezug auf die interne NO-Schwingungskordinate aufgezeigt. In einem ersten Schritt werden die eindimensionale Potentialkurve des Grundzustandes, welcher einem NO-Molekül über dem neutralen Punktladungsfeld entspricht und des Ladungstransferzustandes, welcher einem NO^- über dem ionisierten Feld entspricht, durch

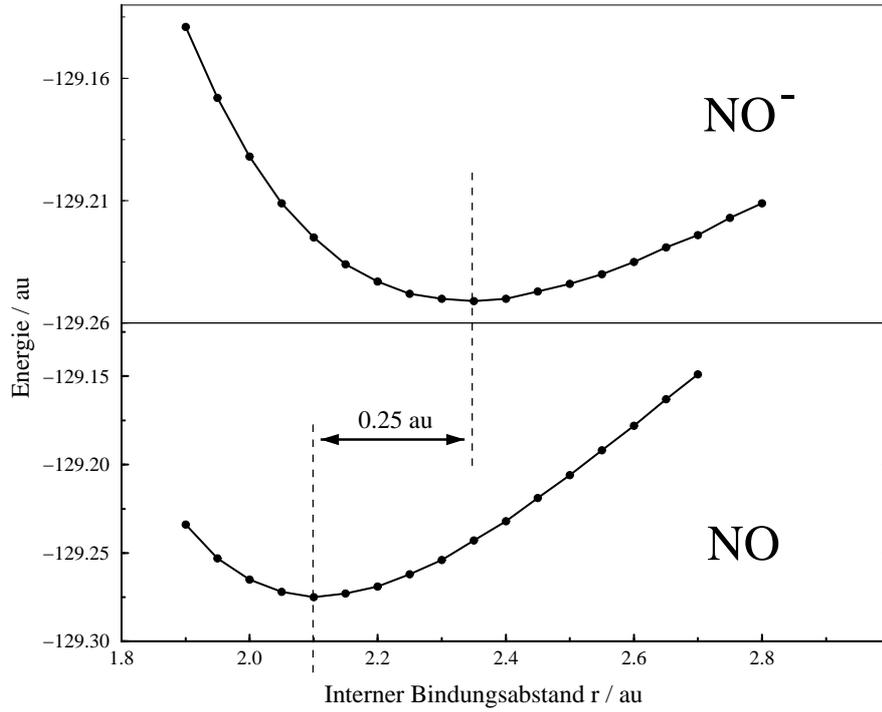
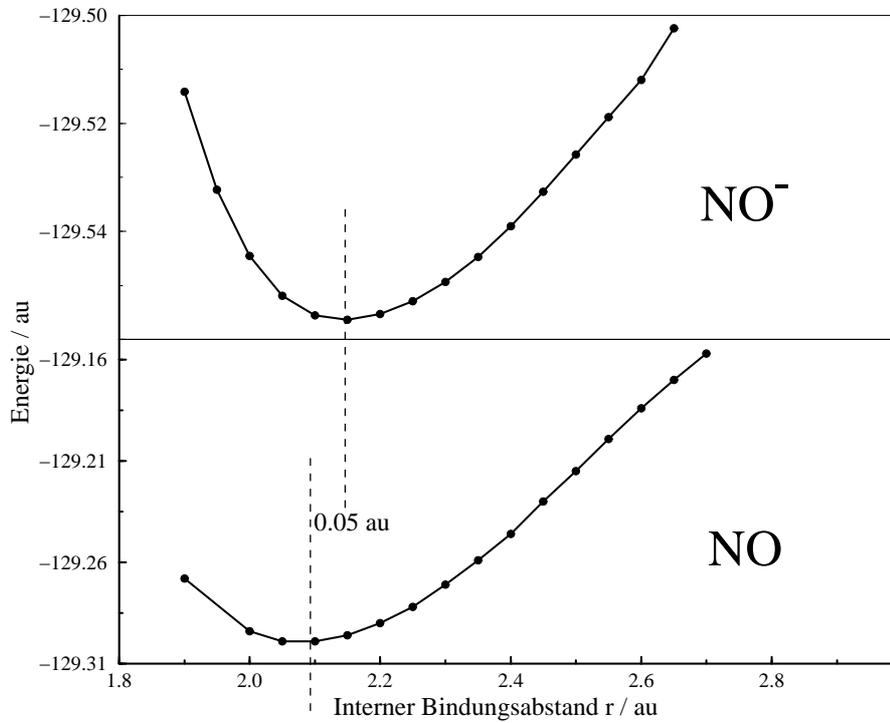
harmonische Oszillatoren angenähert. Der relative Gleichgewichtsabstand der Oszillatoren stimmt mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen überein. Die Kernwellenfunktion des Schwingungsgrundzustandes des elektronischen Grundzustandes wird vertikal auf den elektronisch angeregten Zustand transferiert. Dort wird sie unter dem Einfluß des NO^- -Potentials für eine Residenzlebensdauer t_n propagiert. Die Schwingungspopulationen $P_v(t_n)$ werden durch Projektion des propagierenden Wellenpaketes auf die Eigenzustände des NO -Potentials berechnet. An dieser Stelle wird die interne NO -Schwingung vollständig von der Schwerpunktsbewegung des Gesamtmoleküls separiert. Dies scheint aufgrund der im Experiment beobachteten Entkopplung von Translation und interner Schwingung des NO -Moleküls berechtigt [82]. Die resultierenden Schwingungspopulationen $P_v(t_n)$ werden einer Lebensdauerermittlung unterzogen [78,79], um schließlich unter Annahme einer zugrundeliegenden Boltzmann Verteilung der Populationen der Schwingungszustände eine effektive Vibrationstemperatur des Desorbates angeben zu können.

4.1.2 Quantenchemische Behandlung der internen Schwingungskordinate

In vorangehenden ausführlichen Untersuchungen zur laserinduzierten Desorption am System $\text{NO}/\text{NiO}(100)$ ist als Intermediat des Desorptionsprozesses ein anionisches NO^- gefunden worden [22, 83–85]. Grundlage dafür ist ein durch die Wirkung des Lasers hervorgerufener vollständiger Ladungstransfer von der Oberfläche auf das adsorbierte NO -Molekül. Um die nach diesem Ladungstransfer resultierenden elektrostatischen Effekte auf die interne Schwingungskordinate r zu untersuchen, wurden restricted open-shell Hartree-Fock Rechnungen durchgeführt [25]. Das elektrostatische Feld der ionischen Oberfläche wird dabei durch ein semi-unendliches Madelung Potential aus Punktladungen der Ionizität ± 2 simuliert. Das Punktladungsfeld nach Ladungstransfer auf das adsorbierte NO -Molekül wird modelliert, indem jeweils die Ladung 0.25 an den 4 Positionen subtrahiert wird, welche den Sauerstoffanionen in der Umgebung des Ni-Adsorptionsplatzes entsprechen. Diese Ladungsreduktion um 0.25 ist nicht empirisch, sondern wurde aus Populationsanalysen nach CI-Rechnungen für das System $\text{NO}/\text{NiO}(100)$ erhalten [85].

Der Grundzustand des Systems ist als ein neutrales NO-Molekül über dem Nickel-Adsorptionsplatz innerhalb des neutralen Madelung-Potentials beschreibbar. Der Ladungstransferzustand wird durch ein NO^- -Molekül über dem ionisierten Madelung Potential simuliert. Zur Untersuchung des Einflusses dieses elektrostatischen Feldes werden jeweils für das NO- und das NO^- -Molekül Potentialkurven als Funktion der internen Schwingungskordinate r berechnet. Dies wird sowohl für einen quasiunendlichen Abstand des Moleküls von der Oberfläche ($Z=900.0$ au) als auch für einen Abstand $Z=4.0$ au getan. Der kurze Abstand von $Z=4.0$ au ist relevant für die sich bei der laserinduzierten Desorption abspielende Dynamik. Im Fall des neutralen NO-Moleküls haben sich bei Annäherung an die Oberfläche keine Effekte bezüglich des internen Abstandes r ergeben, wie in den Abbildungen 4.2(a) und 4.2(b) erkennbar ist. Die beiden Abbildungen vergleichen die Situation bezüglich des internen Bindungsabstands r für die beiden Schwerpunktsabstände $Z=900.0$ au und $Z=4.0$ au des Moleküls von der Oberfläche. Vergleicht man die unteren Hälften der beiden Abbildungen direkt miteinander, dann sieht man, daß sich der interne Gleichgewichtsabstand des neutralen NO-Moleküls nicht merklich verändert hat.

Das elektrische Feld führt im Fall des NO^- dagegen zu einer Bindungslängenkontraktion. Wie bei Vergleich der beiden oberen Hälften der Abbildungen 4.2(a) und 4.2(b) erkennbar ist, verkürzt sich die interne Bindung des mit einer vollen Ladung versehenen NO^- bei Annäherung an das elektrostatische Feld um 0.2 au. Dies wird von einem Energiegewinn von 0.32 eV begleitet. Die Bindungslängenkontraktion läßt sich durch eine Umverteilung der Ladung innerhalb des NO^- -Moleküls begründen. Eine detaillierte Betrachtung anhand einer Mulliken Populationsanalyse hat ergeben, daß etwa eine halbe Elektronenladung vom Sauerstoffatom auf das Stickstoffatom transferiert wird, während sich das NO^- der ionisierten Oberfläche nähert. Die Ergebnisse dieser Populationsanalyse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Aufgrund dieses Ladungstransfers ändert sich der Charakter des 1π Orbitals. In großer Entfernung vom Feld dominiert innerhalb des 1π Orbitals der Beitrag der Sauerstoffatomorbitale. Dies bedeutet, daß das 1π Orbital lone pair Charakter besitzt. Der Feldeffekt führt bei kleinen Abständen des Moleküls von der Oberfläche zu einem 1π Orbital mit größeren Beiträgen der Stickstoffatomorbitale. Diese besitzen einen größeren Bindungscharakter. Die Bindungslängenkontraktion wird durch Verstärkung des Bindungscharakters des

(a) Quasi-unendlicher Abstand $Z=900$ au von der Oberfläche (Gasphase)(b) Für die Desorption relevanter Abstand $Z=4.0$ au von der OberflächeAbbildung 4.2: Quantenchemische Untersuchung des internen NO und NO^- -Abstands

R	Atom	1π Population	$2\pi^*$ Population	Ladung
900.0	N	0.85	1.62	-0.36
	O	3.15	0.38	-0.64
4.0	N	1.38	1.45	-0.75
	O	2.62	0.55	-0.25

Tabelle 4.1: Mulliken Populationsanalyse

1π Orbitals aufgrund des elektrostatischen Feldes verursacht. Resultat der in den Abbildungen 4.2(a) und 4.2(b) dargestellten quantenchemischen Rechnungen ist, daß die beiden Gleichgewichtsabstände des NO- bzw. des NO^- -Zustandes in einem für die Desorptionsdynamik relevanten Bereich über dem elektrischen Feld der Oberfläche nur um etwa 0.05 au verschoben sind. Das ist ein deutlicher Unterschied gegenüber dem für die Gasphase erhaltenen Wert von 0.25 au. Es sollte erwähnt werden, daß diese aus den Rechnungen erhaltene Verschiebung von 0.25 au für die Gasphase die bekannte experimentelle Verschiebung von 0.22 au in der Gasphase leicht überschätzt.

4.1.3 Simulation der Schwingungsanregung

Aus älteren Studien ist bekannt, daß eine Modellierung nach der in Abbildung 4.1 skizzierten Methode unter Verwendung zweier verschobener harmonischer Oszillatoren unphysikalisch hohe Vibrationsanregungen des Desorbates liefert [8, 11, 86, 87]. In diesen Studien sind die harmonischen Oszillatoren, welche den NO- und den NO^- -Zustand beschreiben, allerdings anhand von experimentellen Gasphasendaten für Gleichgewichtsabstand und Kraftkonstante parametrisiert worden. Die Gleichgewichtsabstände des NO-Moleküls ($r=2.175$ au) und des NO^- -Moleküls ($r=2.377$ au) sind dabei um etwa 0.2 au gegeneinander verschoben [88]. Dieser Wert ist nicht in Übereinstimmung mit den im letzten Unterkapitel dargestellten quantenchemischen Rechnungen für die Situation bei einem für die Desorptionsdynamik relevanten Schwerpunktsabstand Z des Moleküls von der Oberfläche (siehe Abbildung 4.2(b)). Die Resultate einer solchen Studie mit um 0.2 au verschobenen harmonischen Oszillatoren werden in diesem Kapitel den eigenen Untersuchungen gegenübergestellt, bei denen der relative Gleichgewichts-

abstand der beiden Zustände den eigenen quantenchemischen Rechnungen angepasst wird. Diese resultierten in einer relativen Verschiebung der beiden Oszillatoren von nur 0.05 au.

In Abbildung 4.3 sind die Populationen P_v der einzelnen Schwingungsniveaus v des Desorbates als Funktion der Residenzlebensdauer t_n des anionischen Zustands für beide Fälle gezeigt. Die Populationen $P_v(t_n)$ sind das quadrierte zeitliche Überlappintegral des im anionischen Zustand propagierenden Startwellenpaketes $|0\rangle$ mit den Schwingungswellenfunktionen $|v\rangle$ des neutralen Grundzustandes:

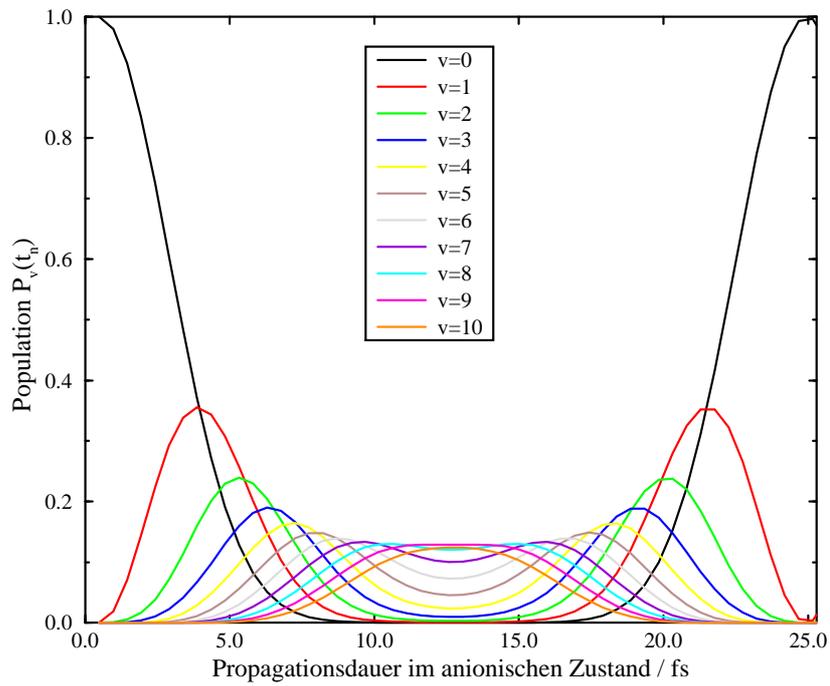
$$P_v(t_n) = |\langle v | e^{-i\hat{H}_{ex}t_n} | 0 \rangle|^2 \quad (4.1)$$

In Abbildung 4.3(a), welche die Schwingungspopulationen des Desorbates nach Verwendung der Gasphasenparameter zeigt, erkennt man die hohe Vibrationsanregung schon allein an der Vielzahl der signifikant populierte Niveaus. In Abbildung 4.3(b) sind deutlich weniger Schwingungsniveaus besetzt. In beiden Abbildungen ist zum Zeitpunkt $t_n = 0$ ausschließlich der Schwingungsgrundzustand populierte ($P_0=1$), da als Startwellenpaket der Grundzustand des neutralen NO-Potentials Franck-Condon-artig auf den anionischen NO-Zustand transferiert wurde. Das entspricht der Annahme einer Temperatur von 0 Kelvin, was eine starke Vereinfachung ist. Aufgrund der nicht sehr starken Auslenkung aus der Gleichgewichtslage bei Berücksichtigung des Feldeffektes werden, wie in Abb. 4.3(b) sichtbar, während der gesamten Schwingung des Wellenpaketes im angeregten Zustand im Wesentlichen nur zwei Schwingungszustände besetzt.

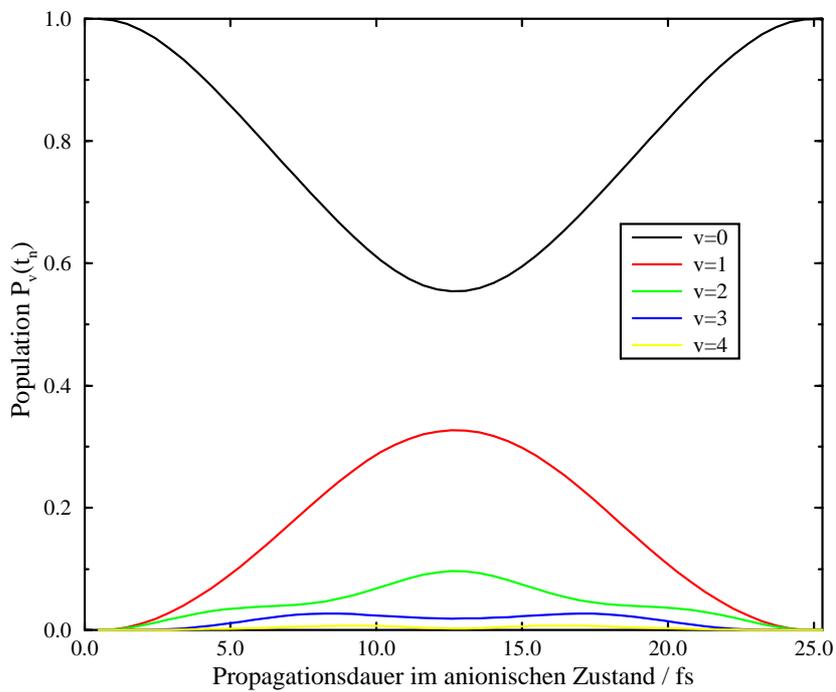
Die nach Gleichung (4.1) berechneten und in Abbildung 4.3 gezeigten Werte $P_v(t_n)$ sind Populationen von Schwingungsniveaus der NO-Moleküle als Funktion fester Residenzlebensdauern t_n des Wellenpaketes im NO^- -Zustand. Diese Werte werden nun gemäß Gleichung (4.2) lebensdauer gemittelt:

$$P_v(\tau) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{max}} P_{des}(t_n) P_v(t_n) \exp\left(-\frac{t_n}{\tau}\right)}{\sum_{n=1}^{n_{max}} \exp\left(-\frac{t_n}{\tau}\right)} \quad (4.2)$$

$P_v(\tau)$ ist nun die Besetzung des Schwingungsniveaus v als Funktion der gemittelten Resonanzlebensdauer τ . Bei dieser Lebensdauerermittlung wird ein exponentieller Zerfall der negativen Ionenresonanz mit dieser Resonanzlebensdauer τ als Parameter angenommen. Für diese Studie wurde eine Resonanzlebensdauer



(a) Zeitlicher Überlapp nach Verwendung von Gasphasendaten



(b) Zeitlicher Überlapp nach Berücksichtigung des Feldeffektes

Abbildung 4.3: Nach Gleichung (4.1) berechnete Schwingungspopulationen der desorbierenden NO Moleküle

$\tau = 25 fs$ gewählt, welche eine mit dem Experiment verträgliche Desorptionswahrscheinlichkeit von 3% liefert [11, 78, 89].

In Gleichung (4.2) geht die Funktion $P_{des}(t_n)$ ein. Sie gewichtet die nach festen Residenzlebensdauern t_n erhaltenen Schwingungsniveaupopulationen mit einer genau zum jeweiligen Zeitpunkt t_n gehörenden Desorptionswahrscheinlichkeit. Die benötigte Funktion $P_{des}(t_n)$ wird aus separaten eindimensionalen Wellenpaketrechnungen erhalten, die anhand eines 'wave packet jumping' Szenarios für jede Residenzlebensdauer t_n durchgeführt worden sind. Grundlage dafür ist eine eindimensionale Potentialkonfiguration, welche die Abhängigkeit des Schwerpunktsabstandes Z des Moleküls von der Oberfläche für den Grund- und angeregten Zustand beschreibt. Dabei handelt es sich um die ab initio Potentialkonfiguration für den experimentellen und theoretisch erhaltenen Bindungswinkel von 45° gegen die Oberflächennormale. Bezüglich weiterer Details zu sehr ausführlichen ab initio Studien am System NO/NiO(100) sei an dieser Stelle auf die Dissertationen [90] und [83] verwiesen. In Abbildung 4.4 sind diese Abstandsabhängigkeit und die resultierende Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer t_n dargestellt. Als Desorptionswahrscheinlichkeit wurde dabei die Norm desjenigen Anteils der Wellenfunktion definiert, welcher sich nach dem An- und Abregungszyklus im asymptotischen Bereich des Grundzustandspotentials befindet. Der Verlauf der Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer t_n läßt sich dabei auf die Oszillation des Grundzustandswellenpaketes im angeregten Zustand zurückführen. Die relative Lage der beiden Potentialkurven zueinander weist dabei auf einen Antoniewicz-artigen Desorptionsmechanismus hin.

Es sollte an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß in der vorliegenden Studie und in [11] die beiden für die Simulation einer internen Schwingungsanregung nach erfolgter Desorption notwendigen Freiheitsgrade Translation und Vibration vollständig voneinander entkoppelt worden sind. Die in die Lebensdauerermittlung (4.2) eingehenden Funktionen $P_{des}(t_n)$ und $P_v(t_n)$ wurden aus zwei separaten eindimensionalen Rechnungen gewonnen. $P_{des}(t_n)$ wurde aus Wellenpaketrechnungen in einer Potentialkonfiguration für den Schwerpunktsabstand Z bei eingefrorenem internen N-O-Bindungsabstand r erhalten (siehe Abbildung 4.4). Die Funktion $P_v(t_n)$ stammt aus eindimensionalen Wellenpaketrechnungen für die interne N-O-Schwingungskordinate r bei eingefrorenem Schwerpunktsabstand Z .

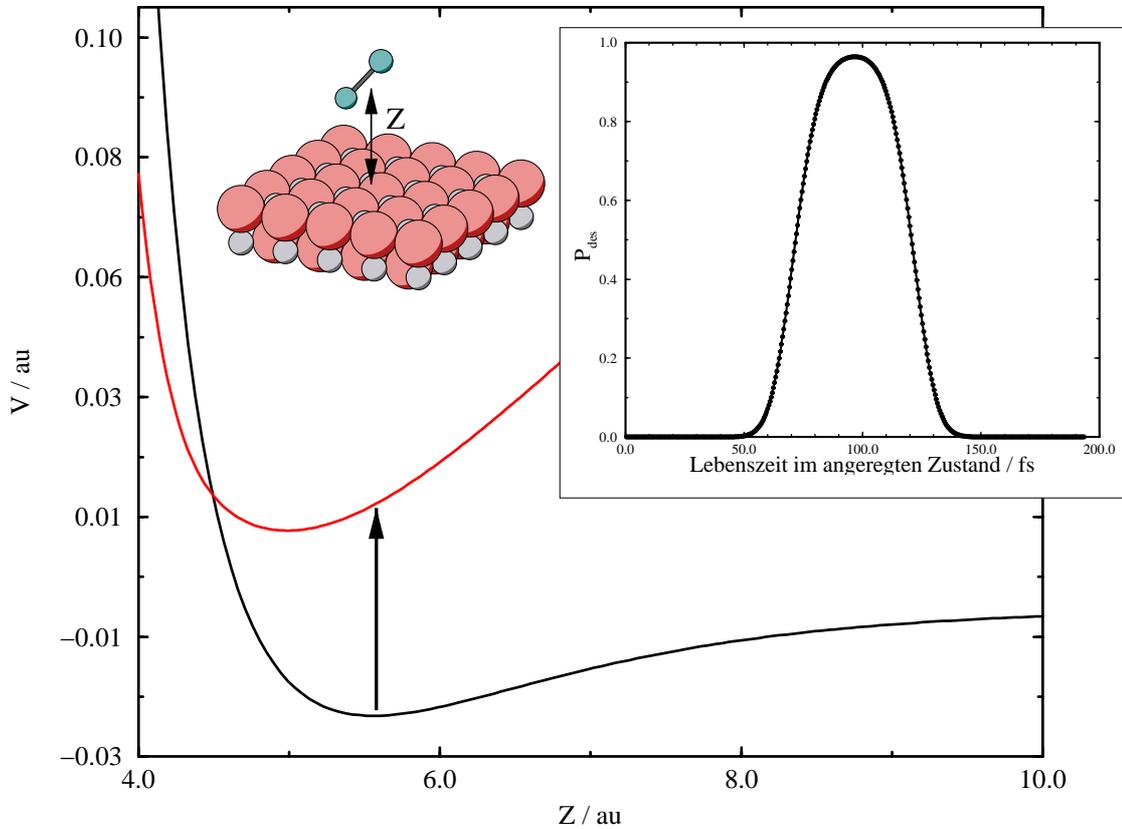


Abbildung 4.4: Potentialkurven für den Grundzustand und einen repräsentativen CT-Zustand als Funktion des Schwerpunktabstandes für das NO/NiO(100)-System. Der 'Inset' zeigt die resultierende Desorptionswahrscheinlichkeit.

Eine effektive Vibrationstemperatur kann aus den lebensdauer gemittelten Werten $P_v(\tau)$ erhalten werden, indem eine Boltzmann Beziehung zwischen den Populationen der Schwingungsniveaus und den Energien dieser Niveaus gemäß Gleichung (4.3) angenommen wird:

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_0}\right) = -\frac{E_v - E_0}{kT} \quad (4.3)$$

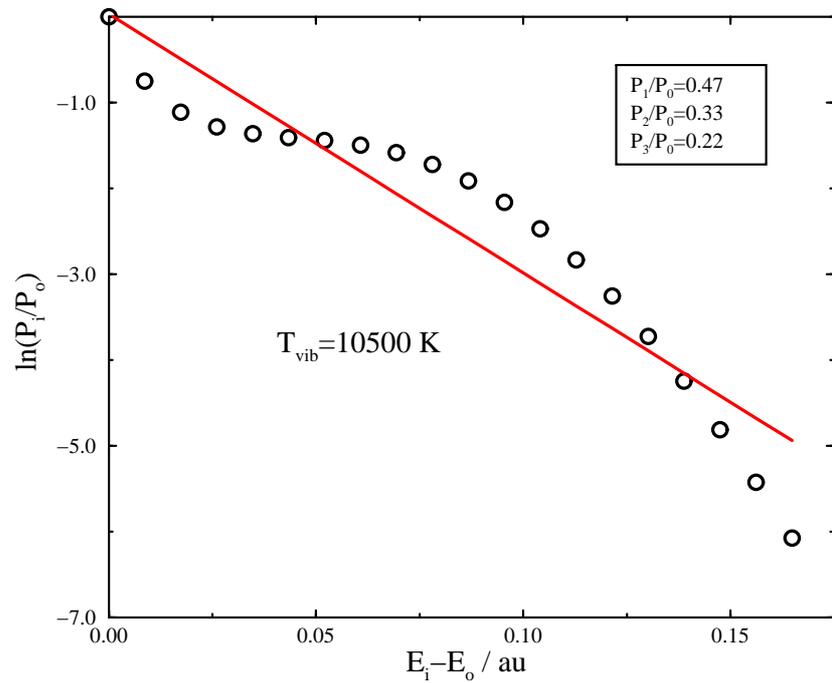
In Abbildung 4.5(a) ist $\ln(\frac{P_v}{P_0})$ gegen $E_v - E_0$ aufgetragen, wobei die mit Gasphasenparametern berechneten und nach (4.2) lebensdauer gemittelten Populationen eingesetzt wurden. Man sieht deutlich ein nichtthermisches Verhalten

der Populationen der einzelnen Schwingungszustände, so daß eine Auswertung unter Annahme eines Boltzmann Verhaltens nicht sinnvoll ist. Erzwingt man dennoch eine Gerade durch die Auftragung, dann wird eine Vibrationstemperatur des Desorbates in einer Größenordnung von 10000 K erhalten. Im Experiment wurde eine Vibrationstemperatur der Größenordnung 2000 K erhalten, die aus den Populationen von drei Zuständen graphisch ermittelt worden ist [82].

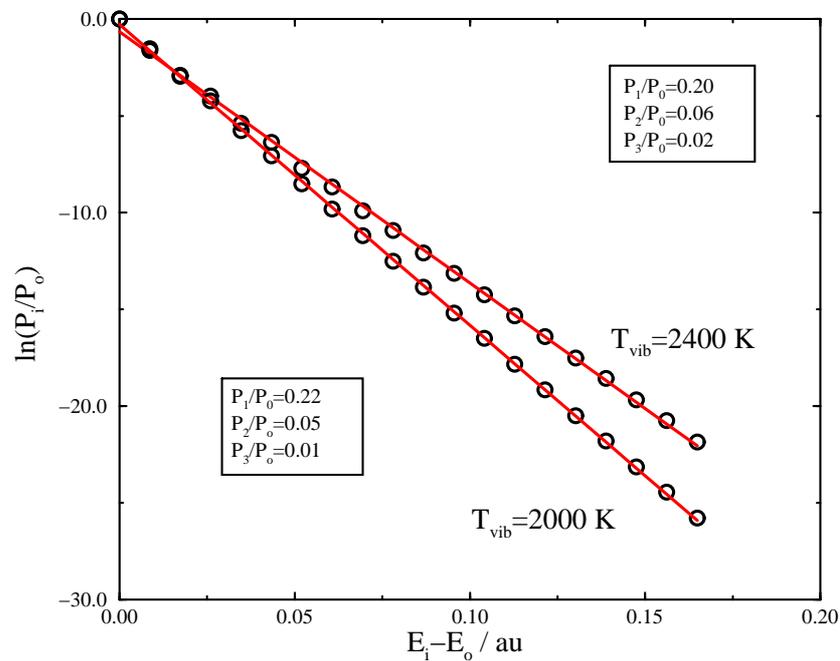
In den experimentellen relativen Populationen der ersten beiden angeregten Schwingungsniveaus, welche $P_1/P_0=0.17$ sowie $P_2/P_0=0.06$ betragen [82], besteht neben der Angabe der effektiven Vibrationstemperatur eine weitere Vergleichsmöglichkeit. Die für den Fall zweier um 0.2 au verschobener harmonischer Oszillatoren erhaltenen Werte von $P_1/P_0=0.47$ sowie $P_2/P_0=0.33$ sind wie eine Vibrationstemperatur in der Größenordnung von 10000 K nicht mit dem Experiment vereinbar.

Aufgrund der fehlenden Vereinbarkeit wurde die Gültigkeit des Modells des vollständigen Ladungstransfers von der Oberfläche auf das adsorbierte NO-Molekül allgemein negiert. Zimmermann schließt aus diesen Untersuchungen unter Verwendung der Gasphasendaten, daß allenfalls ein unvollständiger Ladungstransfer stattfinden kann [11]. Um den Einfluß des Feldeffektes zu überprüfen, wurde die entsprechende graphische Analyse auch für den Fall der nur um 0.05 au verschobenen Oszillatoren durchgeführt. Die zugehörige Auftragung befindet sich in Abbildung 4.5(b). Es zeigt sich ein linearer Verlauf mit einer Geradensteigung, welche einer effektiven Vibrationstemperatur von $T_{vib}=2400$ K entspricht. Die Populationen der ersten drei Zustände liegen mit $P_1/P_0=0.20$, $P_2/P_0=0.06$ und $P_3/P_0=0.02$ im Bereich der oben genannten experimentellen Werte. Wird die Änderung der Kraftkonstante des NO^- -Zustandes aufgrund des Feldeffektes auch berücksichtigt, dann resultiert eine ebenfalls mit dem Experiment quantitativ übereinstimmende Vibrationstemperatur von 2000 K. Die Kraftkonstante des harmonischen NO^- -Potentials wurde dabei an die berechnete Potentialkurve angepasst. Die Schwingungsfrequenz des neutralen NO-Moleküls wird durch das elektrostatische Feld fast nicht beeinflusst.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die in vorangehenden Studien gezogenen Schlüsse zumindest für das hier untersuchte oxidische System revidiert werden müssen. Die Parametrisierung der an der Desorption beteiligten Zustände durch Gasphasenoszillatoren führt dazu, daß die adsorbierten NO-



(a) Boltzmann-Plot nach Verwendung von Gasphasendaten



(b) Boltzmann-Plot nach Berücksichtigung des Feldeffektes

Abbildung 4.5: Gemäß Gleichung (4.3) aufgetragene Schwingungspopulationen der desorbierenden NO-Moleküle

Moleküle nach erfolgter Anregung eine sehr große Auslenkung aus der Gleichgewichtslage bezüglich der internen Schwingung erfahren. Grund hierfür ist, daß die Minima der beiden beteiligten Potentiale im Vergleich zu dieser Studie relativ weit auseinander liegen. Somit werden die NO-Moleküle nach Laseranregung zu stark zum internen Schwingen angeregt. Daraus resultiert eine mit dem Experiment nicht vereinbare effektive Vibrationstemperatur. Es wurde festgestellt, daß sich die relative Lage der beiden Potentiale über dem elektrischen Feld der Oberfläche von Gasphasenwerten unterscheidet. Die beiden in dieser Arbeit zur Modellierung verwendeten Oszillatoren sind bezüglich der internen Abstandskoordinate nicht soweit gegeneinander verschoben wie in der Gasphase. Die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage nach erfolgter Anregung ist somit deutlich geringer. Daraus resultiert für das hier untersuchte oxidische System eine mit dem Experiment quantitativ übereinstimmende effektive Vibrationstemperatur des Desorbates.

In einer zweidimensionalen Studie für das System NO/Pt(111) erhält Saalfrank ebenfalls mit dem Experiment vereinbare Vibrationsanregungen [9]. In jener Studie wird ein Modellpotential für den angeregten Zustand benutzt, bei welchem eine Z-Abhängigkeit des internen NO-Abstandes postuliert wird. Es wird dabei mit einem kontinuierlichen Übergang von einem unvollständigen Ladungstransfer bei kleinen Z zu einem vollständigen Ladungstransfer bei großen Z argumentiert. Die vorliegende Studie unterscheidet sich von Saalfranks Studie insofern, daß hier die Z-Abhängigkeit des internen NO-Abstandes durch den Einfluß des elektrischen Feldes über der oxidischen Oberfläche verursacht wird. Dieser Einfluß wird in dieser Studie anhand von Rechnungen belegt, während Saalfranks Studie mit empirischen Potentialen durchgeführt worden ist. Die Annahme der Entkopplung des Schwingungsfreiheitsgrades vom Translationsfreiheitsgrad ist in Saalfranks Studie jedoch nicht nötig, da die dort verwendeten Modellpotentiale zweidimensional in Z und r sind.

Es bleibt abschließend aufgrund der hier vorgestellten Rechnungen festzuhalten, daß die Annahme eines vollständigen Ladungstrfers aufgrund der vorliegenden Studie gerechtfertigt ist und die bisher angenommene Parametrisierung der Potentialkurven bezüglich der internen Schwingungskoordinate anhand von Gasphasenwerten nicht der Realität entspricht. Es soll zusammenfassend betont werden, daß die vorgestellte Studie gemeinsam mit den Ergebnissen aus der Dissertation von Klüner [83] unzweifelhaft NO^- als Intermediat der laserinduzierten

Desorption von NiO auf ab initio-Basis vorhersagt, da alle experimentellen Observablen in quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment simuliert werden konnten.

4.2 Die Rolle der Anfangspopulation der Adsorbatschwingung am Beispiel des Systems NO/Cr₂O₃

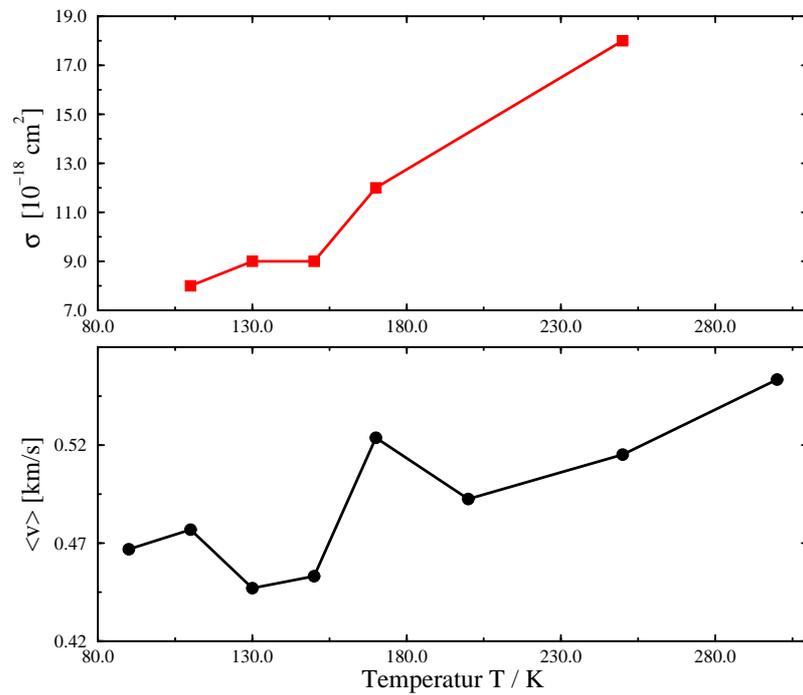
Mittels einer eindimensionalen Modellstudie soll der Einfluß der thermischen Population der Schwingung des Moleküls gegen die Oberfläche bei photochemischen Prozessen an Oberflächen untersucht werden. Der Vergleich von Theorie und Experiment erfolgt dabei anhand von Modellpotentialen für das System NO/Cr₂O₃. Es werden die Ergebnisse von Simulationen für den Temperaturverlauf der Desorptionseffizienz und der Geschwindigkeitsverteilungen gezeigt.

4.2.1 Experimentelle Resultate

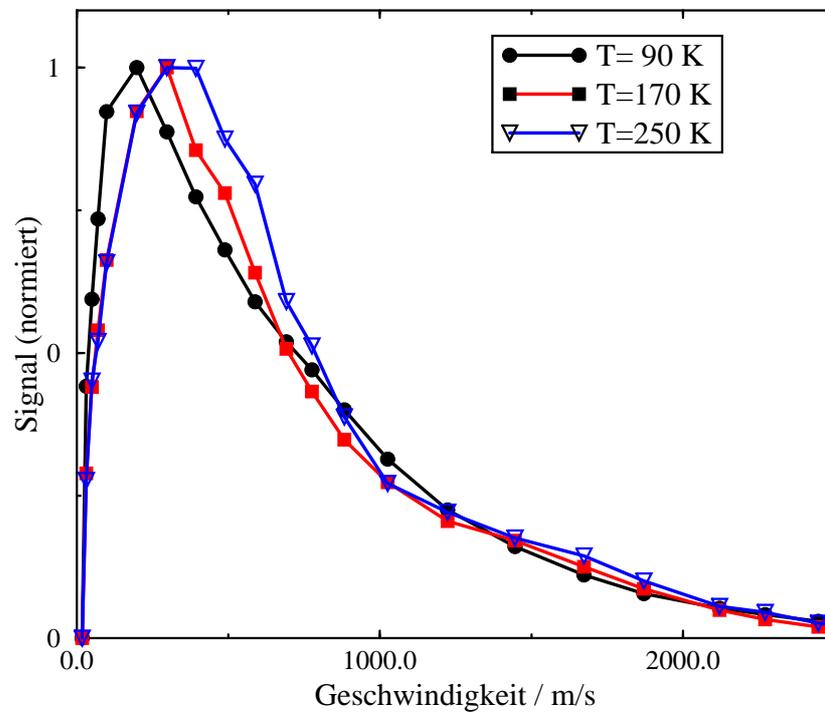
Aus experimentellen Untersuchungen am System NO/Cr₂O₃(0001) folgt, daß es sich bei NO um eine chemisorbierte Spezies handelt. Die Bindungsenergie beträgt etwa 1.0 eV, was einer Desorptionstemperatur von 340 K entspricht [91]. Weiterhin ist bekannt, daß das NO Molekül on top auf einem Chromion adsorbiert. Der Bindungswinkel in Bezug auf die Oberflächennormale beträgt etwa 20-40° [92,93].

Die Desorptionswirkungsquerschnitte des von der Cr₂O₃ Oberfläche desorbierenden NO wurden beginnend mit einer Sättigungsbedeckung der chemisorbierten Spezies gemessen. Die desorbierenden Moleküle wurden in einem einzelnen Rotations-Vibrationszustand nach einer festen Verzögerungszeit zwischen Desorption und Nachweis detektiert. Als Nachweismethode diente hierbei der REMPI (resonance enhanced multiple photon ionisation) Nachweis [94]. Unter Annahme einer Desorptionskinetik erster Ordnung wird die Signalintensität gemäß $\ln(I/I_0)$ gegen die Anzahl der auf die Probe auftreffenden Photonen aufgetragen. Die Geradensteigung entspricht dann dem Desorptionswirkungsquerschnitt σ .

Die Temperaturabhängigkeit des Desorptions-Wirkungsquerschnittes wurde gemessen, indem die Probe bei jedem Experiment bei konstanter Temperatur gehalten wurde. Der Temperaturverlauf ist in Abbildung 4.6(a) (oben) dargestellt. Man sieht einen Anstieg des Desorptionswirkungsquerschnittes im Bereich zwischen 90 und 260 K um den Faktor 2 [91]. Eine Variation der Temperaturabhängigkeit mit dem Rotationszustand der desorbierenden NO-Moleküle wurde dabei nicht beobachtet.



(a) *unten*: Temperaturabhängigkeit der mittleren Geschwindigkeiten, *oben*: Temperaturabhängigkeit des Desorptionswirkungsquerschnittes



(b) Geschwindigkeitsverteilungen für drei verschiedene Temperaturen

Abbildung 4.6: Experimentelle LID Resultate für das System $\text{NO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Weiterhin wurden Flugzeitspektren erhalten, indem das Desorptionssignal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Desorption und Detektion eines einzelnen Rotations-Vibrationszustandes gemessen wurde. Für jede Verzögerungszeit wurde das Signal über 300 Laserpulse gemittelt, wobei die Bedeckung der Oberfläche dadurch konstant blieb, daß nach jedem Desorptionspuls eine Neudosierung des Kristalls mit Hilfe eines Molekularstrahls erfolgte. Aus dem räumlichen Abstand zwischen Detektionslaser und Substrat können Geschwindigkeitsverteilungen berechnet werden. In Abbildung 4.6(b) sind Geschwindigkeitsverteilungen eines festen Rotations-Vibrationszustandes für eine Desorptionsenergie von 6.4 eV als Funktion von drei verschiedenen Temperaturen angegeben. Die Kurven wurden dabei auf das Maximum der Verteilung normiert. Das Maximum der Verteilungen wird mit steigender Temperatur zu höheren Geschwindigkeiten verschoben, und zwar um etwa 200 m/s, wenn man die Daten für 90 K und 250 K miteinander vergleicht [91]. In Abbildung 4.6(a) (unten) sind weiterhin die mittleren Geschwindigkeiten für diesen Rotations-Vibrationszustand als Funktion der Temperatur aufgetragen. Ein absoluter Anstieg dieser Mittelwerte um etwa 100 m/s bei Erhöhung der Temperatur von 90 K auf 300 K ist erkennbar [91]. Weitere experimentelle Details zum System NO/Cr₂O₃ sowie zur NO-Desorption von K/Cr₂O₃ finden sich in der Literatur [95, 96].

4.2.2 Quantenmechanische Simulationen

In diesem Unterkapitel wird eine quantenmechanische Interpretation der im Experiment beobachteten Temperaturabhängigkeit der Desorptionswirkungsquerschnitte und der Geschwindigkeitsverteilungen gegeben. Hinsichtlich der Desorptionseffizienz wurde in der Literatur bereits an verschiedenen Systemen vereinzelt auf die Rolle der Anfangspopulation der Adsorbatschwingung gegen die Oberfläche eingegangen. Saalfrank hat in verschiedenen Wellenpaketstudien mit empirischen Potentialen gezeigt, daß eine Schwingungsanregung, beispielsweise in den Systemen NO/Pt(111) oder NH(D)₃/Cu(111), in einem drastischen Anstieg der Desorptionswahrscheinlichkeit resultiert [97–100]. Es wurde dabei angenommen, daß Photonen im Infrarotbereich diese Schwingungsanregung bewirkt haben. Als eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Desorptionseffizienz wurde im System NO/Pt(111) ein Aufheizen der Oberfläche auf etwa 1000 K gesehen [99]. Dieser Temperatureinfluß wird noch einmal in einer Dichtematrix-

studie am System NO/Pt(111) untersucht, wobei ein Anstieg der Desorptionseffizienz von 5% vorhergesagt wird, wenn die Oberflächentemperatur von 0 K auf 500 K erhöht wird [101]. Ebenfalls anhand einer Dichtematrixstudie und der Lösung der Liouville-von Neumann Gleichung wird das Resultat einer direkten Schwingungsanregung durch Infrarotstrahlung vor dem Desorptionsereignis im System NO/Pt(111) mit der Situation bei T=1000 K verglichen [102]. Zhu hat Temperatureffekte in der Photodesorption von Methylradikalen von GaAs untersucht [103]. Der Anstieg der Desorptionseffizienz wurde im MGR-Bild mit der schwingungsangeregten Anfangswellenfunktion erklärt. In jener Studie kreuzen Teile von schwingungsangeregten Wellenfunktionen eine bezüglich der Desorption kritische Distanz auf einem repulsiven angeregten Zustand früher als die Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustandes. Dies wird mit der größeren räumlichen Ausdehnung der schwingungsangeregten Zustände im Vergleich zum Schwingungsgrundzustand erklärt.

Methode

Im Zusammenhang mit den experimentellen Resultaten wird die Temperaturabhängigkeit der bereits genannten Observablen im DIET Prozess des Systems NO/Cr₂O₃ systematisch auf der Basis von zwei eindimensionalen Potentialkurven untersucht. Diese Potentialkurven werden von ab initio-Studien für das System NO/NiO(100) abgeleitet. Eine zeitabhängige Wellenpaketmethode unter Benutzung einer Lebensdauerermittlung nach Gadzuk [78, 79] wird angewandt. Der Vergleich mit den experimentellen Daten wird ermöglicht, indem schließlich die Temperatur als Parameter einer Boltzmann Wichtung der Observablen eingeführt wird. In allen Wellenpaketrechnungen dieses Unterkapitels wird die zeitabhängige Schrödingergleichung durch Entwicklung des Zeitenwicklungsoperators U(t) in eine Reihe aus komplexen Chebychevpolynomen gelöst (siehe Kapitel 3). Zur Representation der Wellenfunktion im Ortsraum wird ein äquidistantes Gitter aus 1024 Gitterpunkten im Bereich von 3.0-25.0 au verwendet. In allen Simulationen wird der desorbierende Anteil der Wellenfunktion durch die in Kapitel 3 beschriebene Gitterwechseltechnik separiert. In dieser Anwendung des Gitterwechsels wird die Transferfunktion

$$f_{trans} = 1 - \frac{1}{1 + \exp(a(r - r_{trans}))} \quad (4.4)$$

mit $a=6.0 \text{ au}^{-1}$ und $r_{trans}=16.5 \text{ au}$ verwendet. Die bei $r=16.5 \text{ au}$ lokalisierte Transferfunktion ermöglicht eine klare Separation der desorbierenden und adsorbierten Teile der Wellenfunktion. Die Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandspotentials werden mittels der in Kapitel 3 beschriebenen Methode zur Relaxation von Eigenzuständen berechnet.

Die Potentiale

Da die Kerndynamik stark von den Gradienten und der relativen Position der Potentialkurven bezüglich der Abstandskoordinate abhängt, muss eine angemessene Wahl beider Potentialkurven getroffen werden. Beispielsweise sind Aussagen bezüglich der Abhängigkeit verschiedener experimenteller Observablen von der Lebensdauer des angeregten Zustands (der Resonanz) nur gültig, wenn die Kenntnis über diesen Zustand ausreichend theoretisch fundiert ist. In dieser Studie werden Modellpotentiale auf der Basis von ab initio Rechnungen konstruiert, die für das System NO/NiO(100) durchgeführt worden sind. Das experimentell untersuchte System NO/Cr₂O₃ ist dem NO/NiO-System ähnlich in dem Sinn, daß das NO-Molekül in einer nicht-linearen Geometrie auf einem kationischen Adsorptionsplatz adsorbiert. Ausserdem wird angenommen, daß in beiden Fällen ein anionisches NO⁻-Intermediat des DIET-Prozesses ist. Deswegen wird die Potentialkurve des angeregten Zustandes von einem zweidimensionalen Ladungstransferzustand abgeleitet, welcher auf ab initio-Basis mittels eines CI (Configuration Interaction)-Ansatzes für das System NO/NiO(100) berechnet worden ist [22, 83–85]. Der Grundzustand besteht aus einem einfachen Morsepotential mit einer Dissoziationsenergie von $D_e=0.036 \text{ au}$. Dies entspricht der experimentellen Bindungsenergie des chemisorbierten NO von fast 1 eV. Der verwendete Gleichgewichtsabstand von $r_o=5.55 \text{ au}$ ist Resultat der ab initio Studien für den elektronischen Grundzustand des Systems NO/NiO [90, 104]. Im Ausdruck für das Grundzustandspotential wurde ein Morseexponent $\alpha=0.79 \text{ au}^{-1}$ gewählt:

$$V_{gr} = D_e(1 - \exp(-\alpha(r - r_o)))^2 - D_e \quad (4.5)$$

Diese Potentialkurven sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Zur Verdeutlichung ist der Ortserwartungswert des Schwingungsgrundzustandes des elektronischen Grundzustandspotentials als Franck-Condon Punkt auf dem Ladungstransferzustand eingezeichnet.

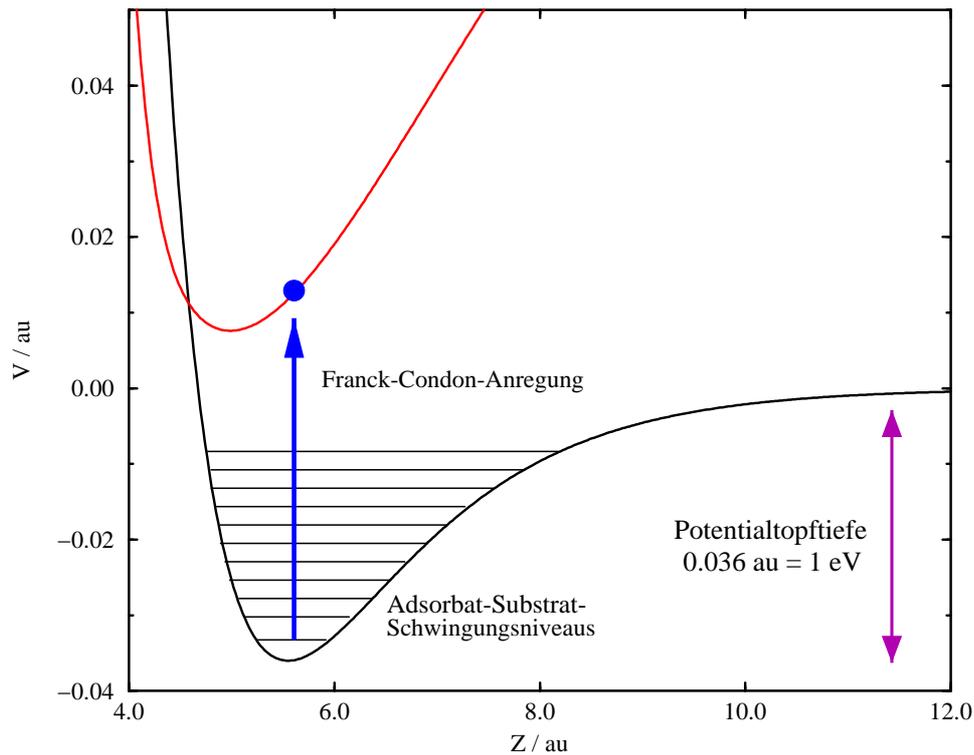


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des DIET Prozesses für die Adsorbat-Substrat Schwingung

Feste Residenzlebensdauern

Durch Propagation in Imaginärzeit sind 17 Schwingungszustände $\Psi_o(v)$ ($v=0, \dots, 16$) des elektronischen Grundzustandes berechnet worden. Diese Eigenfunktionen werden jeweils Franck-Condon-artig auf den elektronisch angeregten Zustand transferiert. Die Zeitenwicklung des jeweiligen Wellenpaketes unter Einfluß des Hamiltonoperators des elektronisch angeregten Zustandes wird für eine maximale Dauer von einer Oszillation in der Abstandskoordinate berechnet. Die zu festen Residenzlebensdauern t_n gehörenden Wellenpakete werden jeweils einzeln zurück auf den elektronischen Grundzustand transferiert und unter Einwirkung des Hamiltonoperators dieses Zustandes zu einem gemeinsamen Endzeitpunkt von 2.5 ps propagiert. Abbildung 4.8 zeigt die resultierende Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer im angeregten Zustand für die beiden Schwingungseigenzustände $v=0$ und $v=1$. Zunächst fällt die Struktur der $v=1$ -

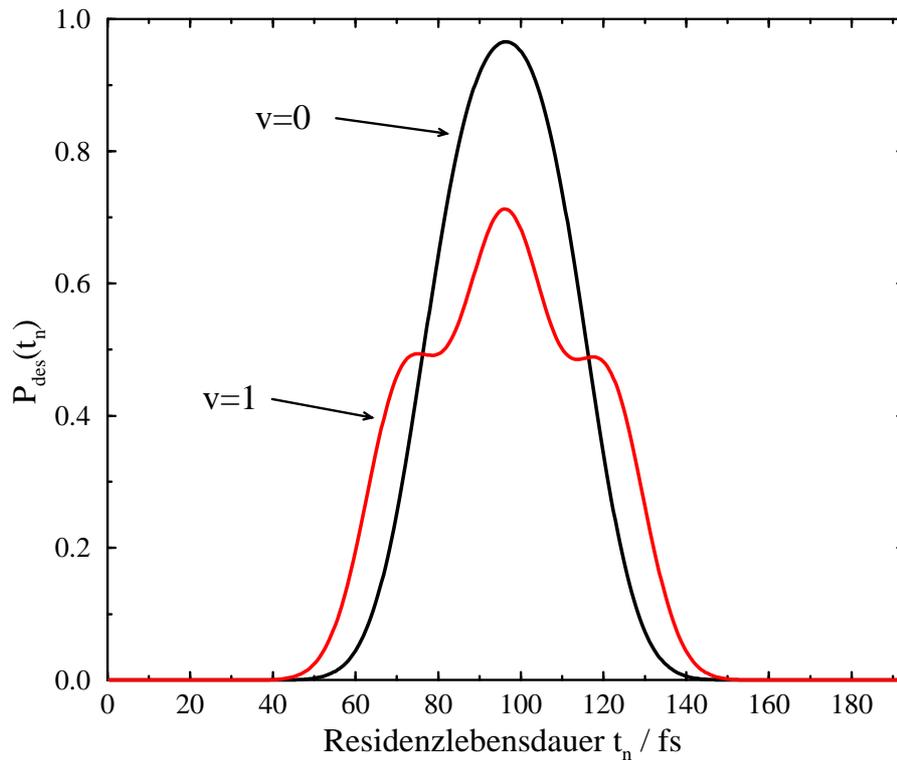


Abbildung 4.8: Asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit $P_{des}(t_n)$ als Funktion der Residenzlebensdauer t_n im angeregten Zustand für die beiden Schwingungsniveaus mit $v=0$ und $v=1$

Kurve auf, welche durch die Knotenstruktur der $v=1$ -Wahrscheinlichkeitsverteilung verursacht wird. Zur Illustration sind in Abbildung 4.9 die Wahrscheinlichkeitsdichten für $v=0$ und $v=1$ auf dem elektronischen Grundzustand abgebildet. Zuvor sind beide Zustände für eine feste Residenzlebensdauer von 72 fs auf dem elektronisch angeregten Zustand propagiert und vertikal auf den Grundzustand zurücktransferiert worden. Die Plateaus in der $v=1$ -Kurve können dadurch erklärt werden, daß sich für die zugehörigen Lebensdauern der Knoten der $v=1$ -Dichte in einem kritischen Bereich des elektronischen Grundzustandspotentials befindet. Dieser kritische Bereich ist dadurch gekennzeichnet, daß in ihm gerade genug Energie zur Desorption akkumuliert werden kann. Außerdem erkennt man in Abbildung 4.8, daß für Residenzzeiten $t_n < 72$ fs (und für $t_n > 120$ fs) die Desorptionswahrscheinlichkeit für den $v=1$ -Zustand als Startwellenfunktion größer ist. Saalfrank analysiert in [105] quantitativ für ein Antoniewicz-Szenarium, daß auf-

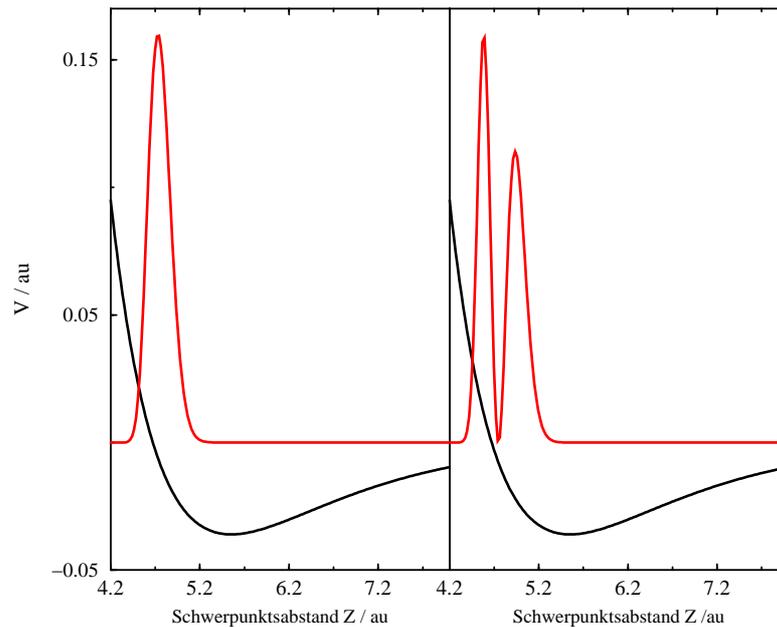


Abbildung 4.9: Wahrscheinlichkeitsverteilungen für $v=0$ (links) und $v=1$ (rechts) auf dem elektronischen Grundzustand nach einer Propagation von 72 fs im elektronisch angeregten Zustand

grund der größeren Ausdehnung im Ortsraum höhere Eigenzustände eines bindenden Grundzustandspotentials den repulsiven Bereich angeregter Zustände innerhalb einer kürzeren Zeit erreichen können als niedrigere Eigenzustände. In Abbildung 4.10 ist beispielhaft die Desorptionswahrscheinlichkeit nach einer Residenzlebensdauer von 48 fs als Funktion der Schwingungsquantenzahl v des Anfangszustandes aufgetragen. Der ansteigende Verlauf bestätigt Saalfranks Analyse auch für die hier verwendeten Potentiale.

Obwohl die festen Residenzlebensdauern relativ unphysikalische Parameter sind, soll an dieser Stelle noch die Desorptionswahrscheinlichkeit für zwei weitere Werte dieses Parameters betrachtet werden. Die Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf der Desorptionswahrscheinlichkeit für $t_n=48$ fs, $t_n=72$ fs und $t_n=96$ fs. Die Residenzzeit $t_n=96$ fs entspricht dabei dem Umkehrpunkt des Startwellenpaketes auf der Potentialkurve des angeregten Zustandes. Während für kurze (realistische) Lebensdauern die größere Ausdehnung der höher angeregten Eigenzustände im Ortsraum die Desorptionsausbeute positiv beeinflusst (Abb. 4.10, 48 fs), so wirkt sich diese Ausdehnung im Bereich des Umkehrpunktes des angeregten Zustandes

negativ aus. Für $t_n=96$ fs resultiert für den Schwingungsgrundzustand beinahe 100% Desorption, während die größere Ausdehnung der höheren Eigenzustände weniger Desorption verursacht. Der Grund dafür ist, daß am Umkehrpunkt beispielsweise nur 50% der $v=4$ -Eigenfunktion in einem Bereich des repulsiven Teils des angeregten Zustandes lokalisiert ist, welcher nach Franck-Condon-artigem Rücktransfer auf den elektronischen Grundzustand Desorption ermöglicht.

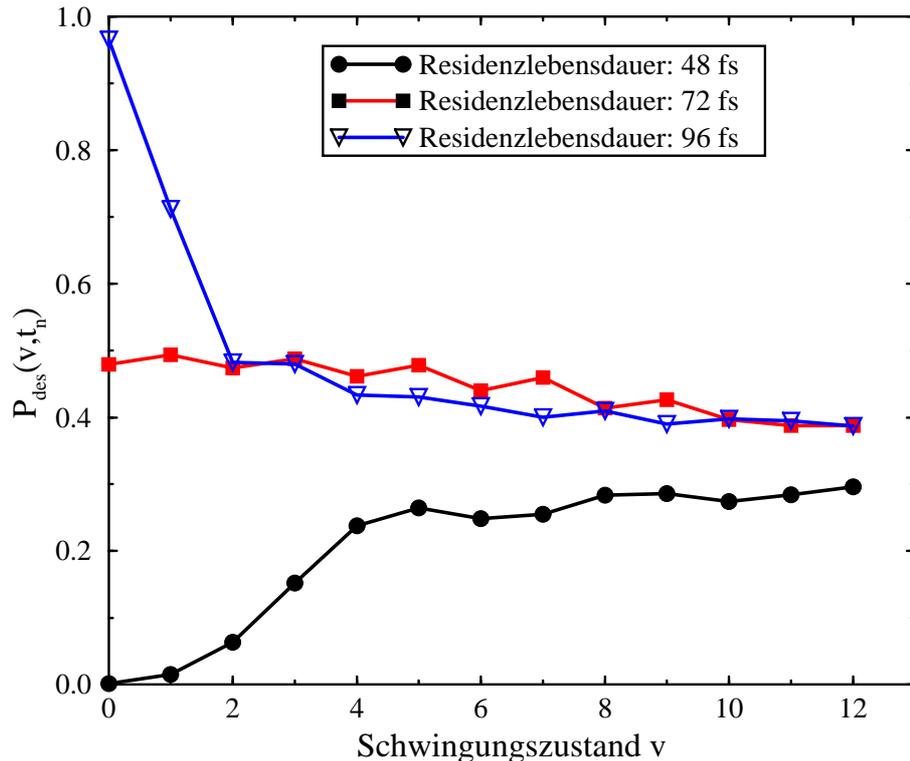


Abbildung 4.10: Asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit $P_{des}(v, t_n)$ für drei repräsentative feste Residenzlebensdauern als Funktion des Schwingungszustandes v

Zusammenfassend kann man sagen, daß die größere Ausdehnung schwingungsangeregter Eigenzustände Desorption nur innerhalb eines bestimmten Zeitfensters während der Translation des jeweiligen Wellenpaketes im angeregten Zustand positiv beeinflusst. Die $v=0$ und $v=4$ Wellenfunktionen nach Franck-Condon Rücktransfer auf den elektronischen Grundzustand sind in Abbildung 4.11 jeweils für $t_n=48$ fs und $t_n=96$ fs abgebildet. Für eine Residenzlebensdauer von $t_n=72$ fs heben sich die beiden oben diskutierten Einflüsse auf und es resultiert ein fast

flacher Verlauf der Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Schwingungsquantenzahl v der Startwellenfunktion (Abbildung 4.10, 72 fs).

Weiterhin sollte noch festgehalten werden, daß für alle Fälle die Desorptionswahrscheinlichkeit mit höherer Schwingungsquantenzahl v immer weniger von dieser Quantenzahl abhängt. Dies kann dadurch begründet werden, daß im Fall hoch schwingungsangeregter Zustände die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schwingungswellenfunktion ihre Maxima an den klassischen Umkehrpunkten der Schwingung hat. Ein weiterer Anstieg in der Schwingungsquantenzahl v ändert das Aussehen der entsprechenden Verteilung nicht mehr bedeutend. Die am Ende der Studie durchzuführende thermische Mittelung berücksichtigt allerdings selbstverständlich nur die ersten signifikant besetzten Schwingungsniveaus. Eine physikalisch sinnvollere gemittelte Lebensdauer (Resonanzlebensdauer) des elektronisch angeregten Zustands wird im nächsten Abschnitt behandelt.

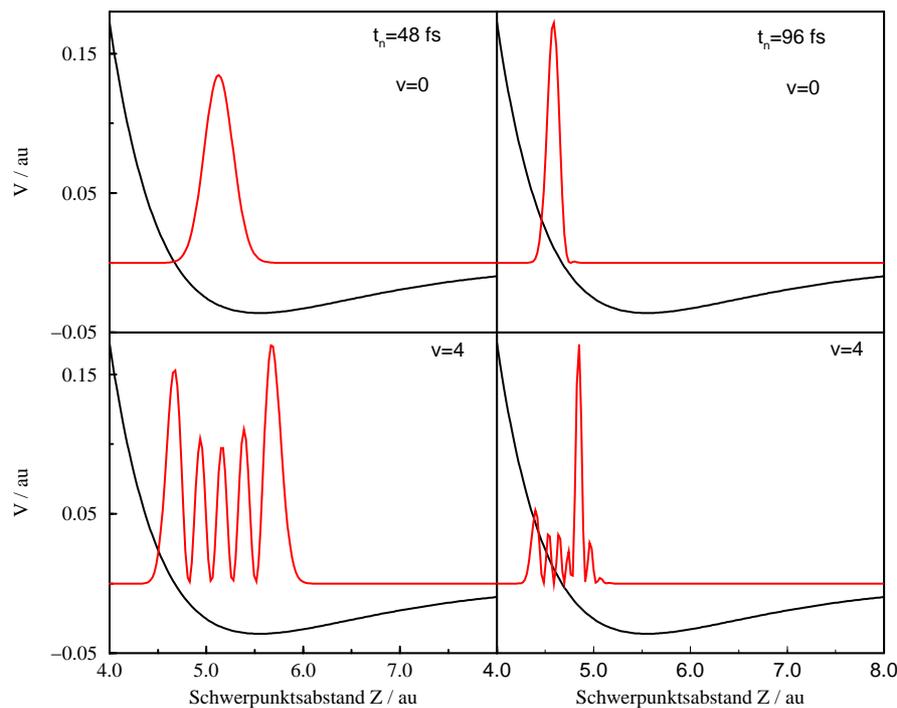


Abbildung 4.11: Wahrscheinlichkeitsverteilungen für $v=0$ und $v=4$ auf dem elektronischen Grundzustand nach einer Propagation von 48 fs bzw. 96 fs im elektronisch angeregten Zustand. Diese Abbildung erklärt den Verlauf von $P_{des}(v)$ in Abb. 4.10

Resonanzlebensdauern

In diesem Abschnitt wird eine Lebensdauerermittlung nach Gadzuk auf die Observablen, die im Vergleich mit dem Experiment von Interesse sind, angewandt. Dazu werden 400 Wellenfunktion, die sich nur in ihren Residenzlebensdauern auf dem elektronisch angeregten Zustand unterscheiden, für alle 17 Schwingungseigenfunktionen des elektronischen Grundzustandes auf diesem elektronischen Grundzustand zum bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnten gemeinsamen Endzeitpunkt von 2.5 ps propagiert. Diese Wellenfunktionen gehören zu dem Zeitintervall von 0-193 fs einer vollen Oszillation des jeweiligen Startwellenpaketes im angeregten Zustand.

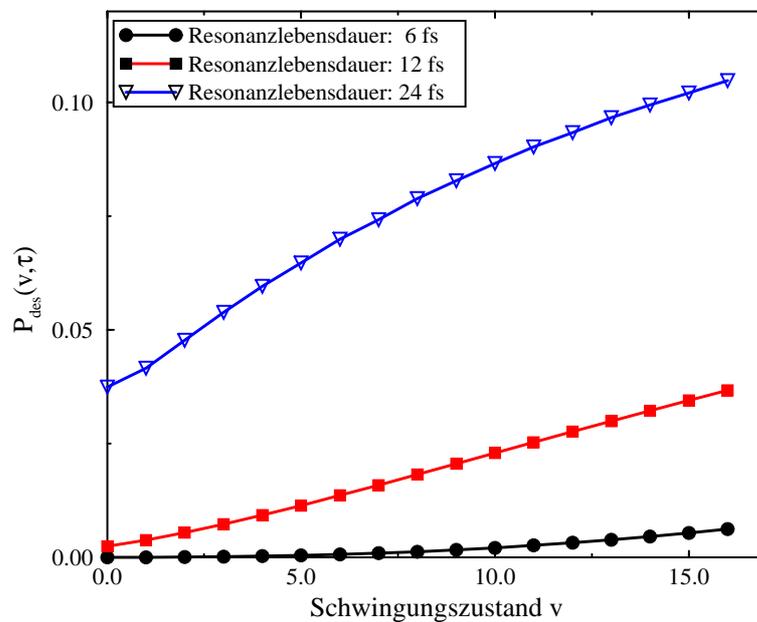


Abbildung 4.12: Lebensdauerergemittelte asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit $P_{des}(v, \tau)$ für drei Resonanzlebensdauern als Funktion des Schwingungszustandes v

Gemäß Gadzuk werden die Erwartungswerte einer jeden Observable bezüglich einer Resonanzlebensdauer τ gemittelt [78, 79], wobei ein exponentieller Zerfall der Population des angeregten Zustandes angenommen wird:

$$A(\tau) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{max}} A(t_n) \exp\left(-\frac{t_n}{\tau}\right)}{\sum_{n=1}^{n_{max}} \exp\left(-\frac{t_n}{\tau}\right)} \quad (4.6)$$

Es ist gezeigt worden, daß dieses Gadzuk-Schema im Fall einer abstandsunabhängigen Zerfallsrate eine schnell konvergierende Variante eines stochastischen Wellenpaket-Ansatzes und damit identisch der exakten Lösung einer Liouville-von-Neumann-Gleichung ist [17]. Der Index n bezieht sich dabei auf die Quantentrajektorie mit der festen Residenzlebensdauer t_n . In Abbildung 4.12 sind die auf diese Weise gemittelten Desorptionswahrscheinlichkeiten für exemplarische Resonanzlebensdauern $\tau=6, 12$ und 24 fs als Funktion des Schwingungsanfangszustandes dargestellt. In allen Fällen steigt die gemittelte Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Schwingungsquantenzahl v an. Dies ist einsichtig, da vor allem für die Resonanzlebensdauern von 6 und 12 fs diejenigen Quantentrajektorien mit Residenzlebensdauern $t_n < 72$ fs in der Lebensdauerermittlung hauptsächlich relevant sind. Zur Demonstration dieses Sachverhaltes ist in Abbildung 4.13 das Ergebnis der Summation in Gleichung (4.6) als Funktion der Residenzlebensdauer t_n für die drei exemplarischen Resonanzlebensdauern τ aufgetragen. Eine Temperaturmittelung, auf welche im nächsten Abschnitt eingegangen wird, ist für diese Auftragung bereits für $T=300$ K durchgeführt worden, um alle relevanten Schwingungseigenzustände zu berücksichtigen.

Zunächst ist sichtbar, daß eine maximale Residenzlebensdauer von $t_n=190$ fs in allen Fällen konvergierte Resultate für die Desorptionsausbeute liefert. Nun muss die Rolle von Residenzlebensdauern $t_n > 72$ fs hervorgehoben werden. Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß sich ungefähr bei dieser Residenzlebensdauer der Verlauf der Desorptionseffizienz als Funktion des Schwingungseigenzustandes von steigend nach fallend ändert (Abbildung 4.10). Diese 'kritische' Residenzlebensdauer $t_n=72$ fs ist in Abbildung 4.13 mit einer vertikalen Linie gekennzeichnet. Für relativ große Resonanzlebensdauern wie $\tau=24$ fs beginnen Residenzlebensdauern $t_n > 72$ fs in der Mittelung eine Rolle zu spielen. Diese Residenzlebensdauern $t_n > 72$ fs senken die Desorptionsausbeute mit steigender Schwingungsquantenzahl v . Eine Resonanzlebensdauer $\tau=24$ fs ist durchaus realistisch, da sie mit dem Experiment vereinbare Desorptionsausbeuten von 1-10% liefert [11, 78, 89].

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß der Anstieg in der Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion des Schwingungszustandes (Abbildung 4.12) durch die Wahl der Resonanzlebensdauer τ beeinflusst wird. Als Maß für diesen Anstieg wird $P_{des}(v = 16)/P_{des}(v = 0)$ berechnet und liefert die Werte 525, 15 und 3

für die Resonanzlebensdauern $\tau=6, 12$ und 24 fs. Im Fall von $\tau=24$ fs kann der sehr kleine relative Anstieg dadurch erklärt werden, daß diejenigen Residenzlebensdauern t_n ein höheres Gewicht erhalten, welche die Desorptionsausbeute mit steigender Vibrationsquantenzahl v absenken. Um einen direkten Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen, wird im nächsten Abschnitt abschließend der Temperatureinfluß untersucht.

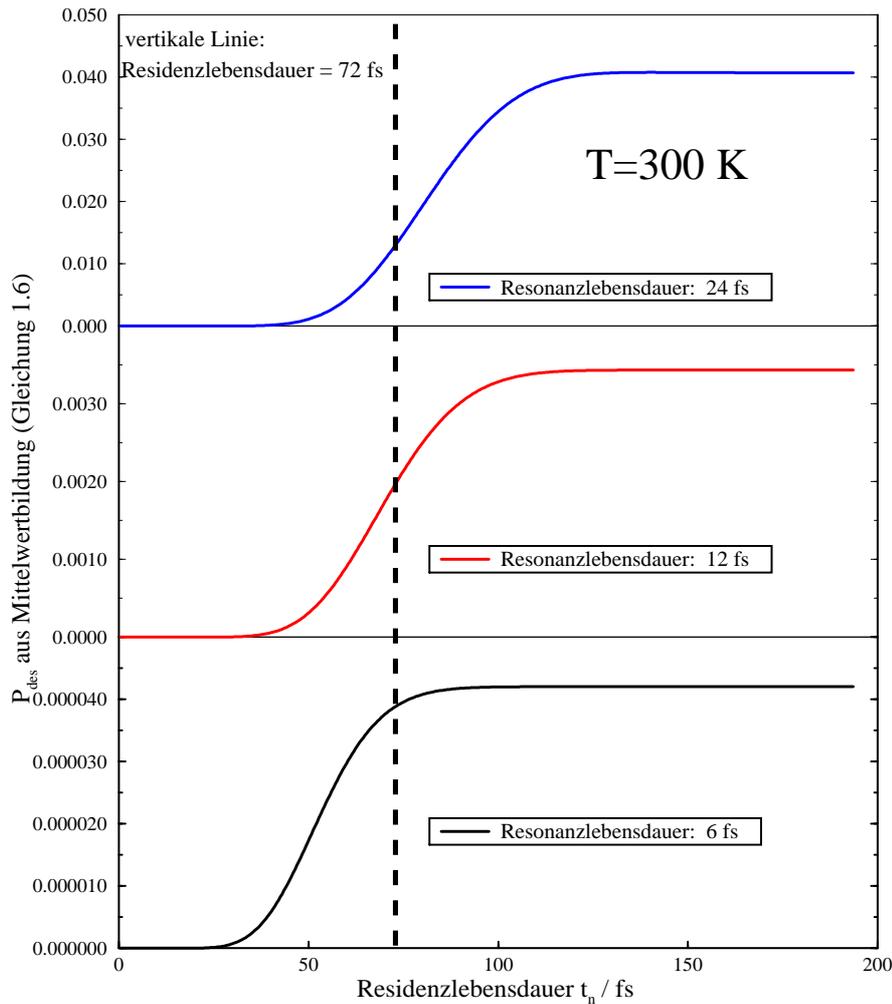


Abbildung 4.13: Resultat der Mittelwertbildung gemäß Gleichung (4.6)

Boltzmann Wichtung

Die lebensdaueremittelten Resultate des letzten Abschnittes werden hinsichtlich eines Temperatureinflusses untersucht, indem eine Boltzmann Verteilung der

Schwingungszustände des Moleküls gegen die Oberfläche angenommen wird. Das führt zu einer Wichtungszurverfahren für die zuvor lebensdauergemittelte Observable $A(\tau)$, wobei als Wichtungsfunktion an dieser Stelle der Boltzmann-Faktor $\exp(-E_v/kt)$ verwendet wird:

$$A(\tau, T) = \frac{\sum_{v=0}^{v_{max}} A(\tau) \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)}{\sum_{v=0}^{v_{max}} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)} \quad (4.7)$$

Die Propagation von 17 Schwingungseigenzuständen reicht dabei aus, um ein Temperaturintervall zwischen 0 K und 600 K zu erfassen. Die resultierende Temperaturabhängigkeit der lebensdauergemittelten Desorptionswahrscheinlichkeit ist in Abbildung 4.14 dargestellt, wiederum für die drei exemplarischen Resonanzlebensdauern $\tau=6, 12$ und 24 fs.

In allen Fällen ist ein eindeutiger Anstieg der Desorptionseffizienz mit steigender Temperatur erkennbar. Der experimentelle Wirkungsquerschnitt, der von der Größenordnung 10^{-17} cm^2 ist, entspricht einer Desorptionswahrscheinlichkeit pro Anregungsereignis in der Größenordnung von 0.01 [11, 78, 89]. Aufgrund dieses Sachverhaltes kann für das vorliegende System eine Resonanzlebensdauer im Bereich zwischen 12 und 24 fs abgeschätzt werden. Trotzdem erkennt man den größten Effekt steigender Temperatur auf die Desorptionswahrscheinlichkeit in Abbildung 4.14 für eine Resonanzlebensdauer $\tau=6$ fs. Bei Erhöhung der Temperatur von 100 auf 300 K ist hier ein Anstieg in der Desorptionseffizienz um den Faktor 3 feststellbar. Der Faktor reduziert sich auf 1.4 und 1.1 für gemittelte Lebensdauern von 12 fs und 24 fs. Dieses Verhalten kann direkt zurückgeführt werden auf die Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von den Schwingungsquantenzahlen, die in den letzten Abschnitten anhand von Abbildung 4.10 illustriert worden sind. Diese verschiedenen Faktoren sind nach einer Temperaturmittelung immer noch 'sichtbar'. Für kleine Resonanzlebensdauern (6 fs) sind nur diejenigen Quantentrajektorien von Bedeutung, welche sich als Funktion der Schwingungsquantenzahl positiv auf die Desorptionseffizienz auswirken. Wird die Resonanzlebensdauer τ erhöht, dann wächst der Einfluß von Quantentrajektorien mit entgegengesetztem Verhalten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine realistische Resonanzlebensdauer des angeregten Zustand im Bereich von 12 fs liegt. Höhere Werte führen zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Desorptionswirkungs-

querschnitten, reduzieren aber die relativen Temperatureffekte, welche im Mittelpunkt dieser Studie stehen.

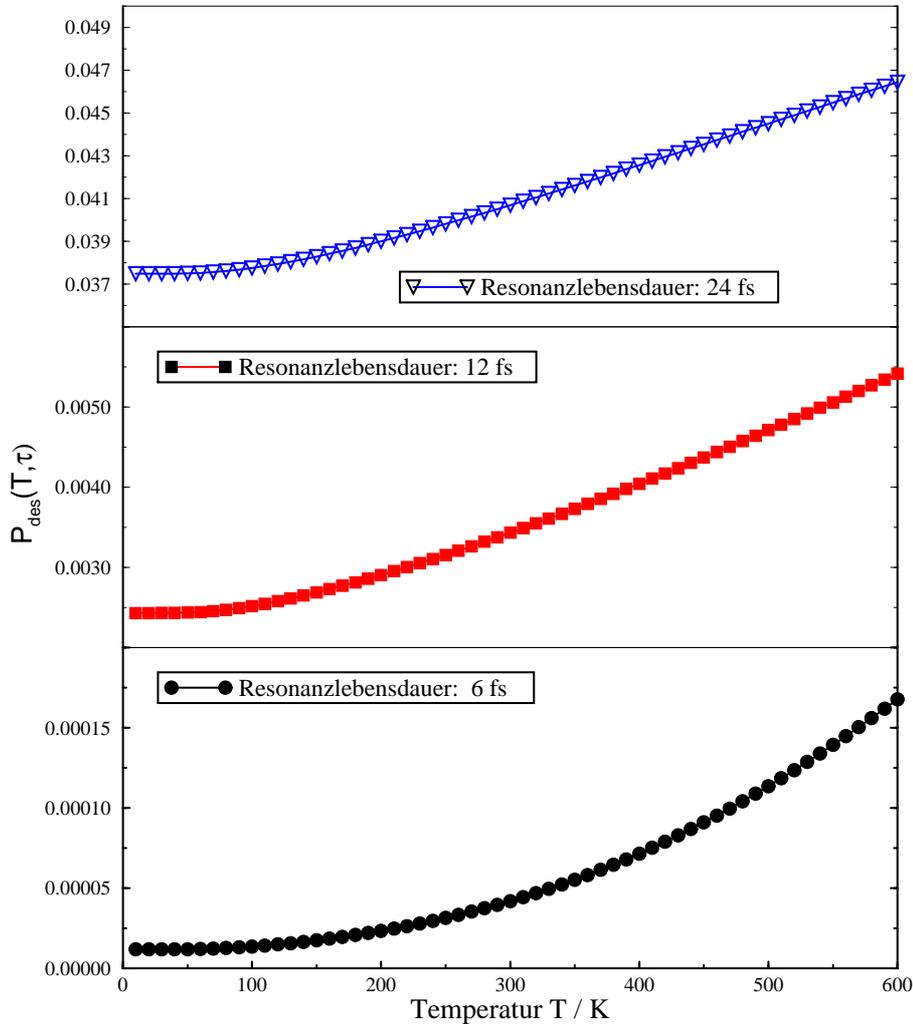
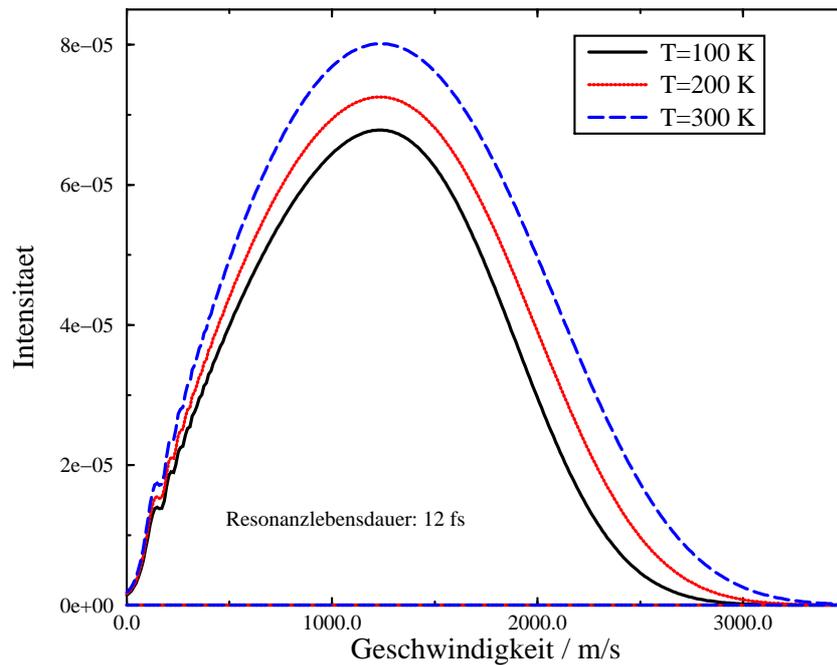


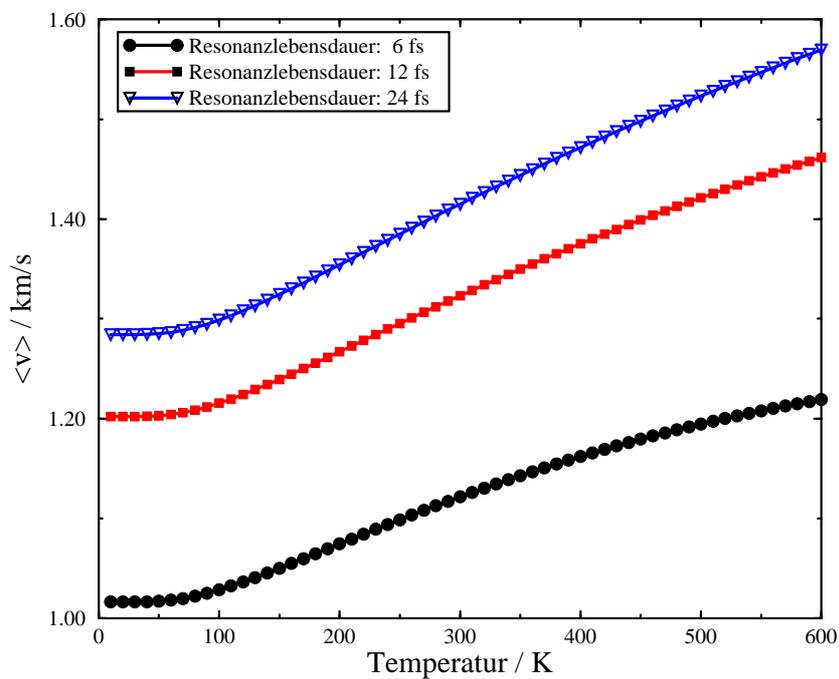
Abbildung 4.14: Temperaturgemittelte asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit $P_{des}(T, \tau)$ für drei Resonanzlebensdauern als Funktion der Temperatur

Eine weitere experimentelle Observable ist die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Spezies. Aus diesen Verteilungen können Mittelwerte für die Geschwindigkeit leicht abgeleitet werden. Deswegen wurde die Lebensdauermitteilung sowie die Temperaturwichtung auch auf die quadrierte Wellenfunktion im Impulsraum angewendet. Dazu wurde zunächst der separierte, desorbierte Teil der Wellenfunktion fouriertransformiert. Nach analytischer Propagation des

desorbierten Teils der Wellenfunktion zu einem gemeinsamen Endzeitpunkt gemäß der in Kapitel 3 beschriebenen Methode des Gitterwechsels können die resultierenden Impulsraumdichten als Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden NO-Moleküle interpretiert werden. Mit dieser beobachtbaren Größe kann im Sinne der Gleichungen (4.6) und (5.9) wie im Fall der Desorptionswahrscheinlichkeit verfahren werden. In Abbildung 4.15(a) ist der Temperatureinfluß auf die Geschwindigkeitsverteilung gezeigt. Dargestellt sind Verteilungen für eine Resonanzlebensdauer von $\tau=12$ fs bei Temperaturen $T=100, 200$ und 300 K. Auf den ersten Blick wird auch hier nur der Anstieg der Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Temperatur bestätigt, da diese Größe mit der Fläche unter den Geschwindigkeitsverteilungen skaliert. Eine detailliertere Analyse liefert eine leichte Abhängigkeit der mittleren Geschwindigkeit von der Temperatur. Abbildung 4.15(b) zeigt die Erwartungswerte der lebensdauer- und temperaturgemittelten Geschwindigkeitsverteilungen als Funktion der Temperatur für die drei Resonanzlebensdauern $\tau = 6, 12$ und 24 fs. In allen Fällen steigt die mittlere Geschwindigkeit mit steigender Temperatur. Der absolute Anstieg liegt in der gleichen Größenordnung wie die experimentellen Resultate, der Absolutwert der mittleren Geschwindigkeiten ist jedoch zu groß. Dieser Sachverhalt könnte in der geringen Dimensionalität der Studie und in der Nichtberücksichtigung von Precursor-Zuständen begründet sein. Es wird vermutet, daß im System NO/Cr₂O₃ derartige Zustände eine Rolle als Energiefalle spielen, da in diesem System die in Abbildung 4.6 gezeigten experimentellen Geschwindigkeitsverteilungen Maxima bei außergewöhnlich kleinen Geschwindigkeiten aufweisen [95]. Trotzdem konnte in dieser Modellstudie gezeigt werden, daß die im Experiment beobachteten Abhängigkeiten der Desorptionswahrscheinlichkeit und der Geschwindigkeitsverteilungen von der Temperatur innerhalb eines quantenmechanischen Bildes in ihrer Tendenz verstanden werden können. Der Trend eines Anstiegs dieser beiden Observablen als Funktion der Temperatur ist nach zwei Wichtungsprozeduren, welche erst einen Vergleich mit dem Experiment ermöglichen, noch sichtbar. Die beiden Parameter, welche in die Wichtungen eingegangen sind, waren die Temperatur T und die Resonanzlebensdauer τ des elektronisch angeregten Zustandes. Es wurde für dieses System gezeigt, daß kurze Lebensdauern ausgeprägtere Effekte auf die Temperaturabhängigkeit der experimentellen Observablen haben als längere immer noch realistische Lebensdauern. Aufgrund



(a) Temperaturabhängigkeit der lebensdauer-gemittelten Geschwindigkeitsverteilungen für $\tau=12$ fs



(b) Temperaturabhängigkeit der mittleren Geschwindigkeiten, abgeleitet von den berechneten Geschwindigkeitsverteilungen

Abbildung 4.15: Einfluß der Oberflächentemperatur auf die Geschwindigkeit der desorbierenden Spezies

dieser Tatsache kann angenommen werden, daß für metallische Substrate die Temperatureffekte größer sind, da für diese Systeme Resonanzlebensdauern unterhalb von 10 fs angenommen werden.

Die Aussage, daß kurze Resonanzlebensdauern τ große Temperatureffekte hervorrufen, ist eine interessante Vorhersage auch für zukünftig durchzuführende Experimente. Es könnte deshalb sinnvoll sein, bei Experimenten, die über die Pump-Probe-Verzögerung eine Steuerung der Lebensdauer des angeregten Zustands erlauben, auf Temperatureffekte beispielsweise bezüglich des Desorptionswirkungsquerschnittes oder der Geschwindigkeitsverteilungen zu schauen. Das ist eine Perspektive für die sich zur Zeit im Anfangsstadium befindenden 2PPE-Experimente am System NO/NiO(100) [80].

Als abschließender Aspekt sollte noch erwähnt werden, daß die im Experiment gefundenen Temperatureffekte erklärt werden konnten, ohne dabei Oberflächenphononen berücksichtigen zu müssen. Diese werden sehr häufig bei der laserinduzierten Desorption mit Temperatureffekten intuitiv in Verbindung gebracht.